



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/008925

18.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月23日

REC'D 06 AUG 2004

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-178328

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP 2003-178328]

出 願 人
Applicant(s): オリエント化学工業株式会社

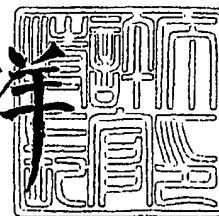
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特2004-3064622

【書類名】 特許願

【整理番号】 189426

【提出日】 平成15年 6月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/42

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 荒川 源臣

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 須方 一明

【特許出願人】

【識別番号】 000103895

【住所又は居所】 大阪府大阪市旭区新森 1 丁目 7 番 1 4 号

【氏名又は名称】 オリエント化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100088801

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 宗雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704257

【プルーフの要否】 要

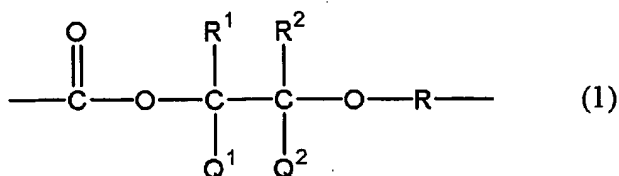
【書類名】 明細書

【発明の名称】 反応性ケイ素含有基を有するポリカーボネート又はポリエステル、および有機・無機ハイブリッド高分子材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖中に、式

【化1】

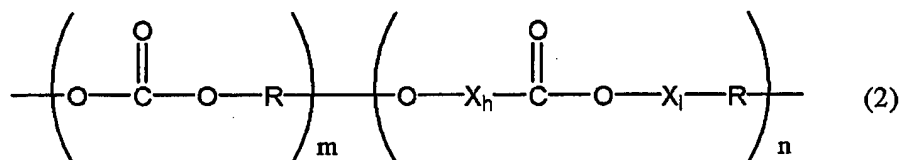


[式中、Q¹及びQ²のいずれか一方は反応性ケイ素含有基を有する側基であり、それらの他方及びR¹、R²は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基であり、Q¹及びQ²は互いに連結して環構造を成していてもよく、R¹及びR²は互いに連結して環構造を成していてもよく、Rはアルキレン基、アリーレン基又はそれらを組み合わせた2価の基である。]

で示される部分を有するポリカーボネート又はポリエステル。

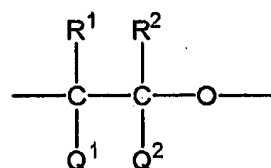
【請求項2】 式

【化2】



[式中、Rはそれぞれ独立してアルキレン基、アリーレン基又はそれらを組み合わせた2価の基であり、Xは式

【化3】



[式中、Q¹及びQ²のいずれか一方は反応性ケイ素含有基を有する側基であり

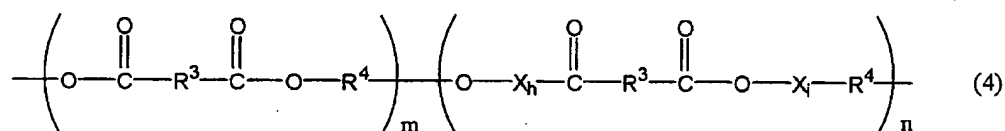
、それらの他方及び R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基であり、 Q^1 及び Q^2 は互いに連結して環構造を成していてもよく、 R^1 及び R^2 は互いに連結して環構造を成していてもよい。}

で示される部分であり、 h 及び i は、共に0でないという条件で0又は1であり、 m は0以上の整数であり、 n は1以上の整数である。]

で示される繰返し単位を有するポリカーボネート。

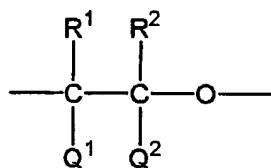
【請求項3】 式

【化4】



【式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立してアルキレン基、アリーレン基又はそれらを組み合わせた2価の基であり、 X は式

【化5】



【式中、 Q^1 及び Q^2 のいずれか一方は反応性ケイ素含有基を有する側基であり、それらの他方及び R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基であり、 Q^1 及び Q^2 は互いに連結して環構造を成していてもよく、 R^1 及び R^2 は互いに連結して環構造を成していてもよい。}

で示す部分であり、 h 及び i は、共に0でないという条件で0又は1であり、 m は0以上の整数であり、 n は1以上の整数である。]

で示される繰返し単位を有するポリエステル。

【請求項4】 前記反応性ケイ素含有基がアルコキシシリル基である請求項1～3のいずれか記載のポリカーボネート又はポリエステル。

【請求項5】 前記反応性ケイ素含有基を有する側基が、式

【化6】



〔式中、Lは接続基であり、R⁵は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアラルキル基、アセチル基又はアセチルアセチル基であり、R⁶は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアラルキル基であり、pは1～3の整数である。〕

で示す構造を有する請求項1～3のいずれか記載のポリカーボネート又はポリエステル。

【請求項6】 ポリカーボネート又はポリエステルの主鎖に含まれるエステル結合に、反応性ケイ素含有基を有するオキシラン化合物を挿入反応させる工程を包含する、反応性ケイ素含有基を有するポリカーボネート又はポリエステルの製造方法。

【請求項7】 ポリカーボネート又はポリエステルの主鎖に含まれるエステル結合に、不飽和基を有するオキシラン化合物を挿入反応させる工程；及び

生成したポリカーボネート又はポリエステルに含まれる不飽和基に反応性ケイ素含有基を有するケイ素化合物をヒドロシリル化反応させる工程；を包含する、反応性ケイ素含有基を有するポリカーボネート又はポリエステルの製造方法。

【請求項8】 請求項6又は7記載の方法によって得られる反応性ケイ素含有基を有するポリカーボネート又はポリエステル。

【請求項9】 請求項1～5のいずれか又は請求項8記載の反応性ケイ素含有基を有するポリカーボネート又はポリエステルの加水分解・重縮合させる工程を包含する有機・無機ハイブリッド高分子材料の製造方法。

【請求項10】 Si、Ti、Zr、Al、Fe、Cu、Sn、B、Ge、Ce、Ta、Wからなる群から選択される金属、金属アルコキシド化合物、金属酸化物、金属錯体または無機塩の存在下で、請求項1～5のいずれか又は請求項8記載のポリカーボネートを加水分解・重縮合させる工程を包含する有機・無機ハイブリッド高分子材料の製造方法。

【請求項 11】 請求項 9 又は 10 記載の方法によって得られる有機・無機ハイブリッド高分子材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機官能基を有する有機重合体、およびこの重合体から調製される有機・無機ハイブリッド高分子材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プラスチックは成形加工性、生産性、軽量性、柔軟性、機械的特性や電気的特性等に優れているため、金属、ガラス、木材、紙等の既存材料と置き換えることができ、今日では建築資材、電気、電子製品の構造部品や機構部品、自動車、車両、航空機、船舶の外装や内装部品、日常雑貨、包装材等、多岐にわたる分野で用いられている。そのため、プラスチックの各種特性の向上やコストに対する市場からの要求は強い。しかし、これらの要求に合致した新規なプラスチックを次々と開発することは困難であるため、異なる種類のプラスチックを組み合わせたり、プラスチックと他の材料を複合化することにより特性を改良する試みが盛んに行われている。

【0003】

異なる種類のプラスチックの組み合わせとして、例えば、共重合化やポリマーブレンドが挙げられる。共重合化は種類が異なる複数のモノマーからポリマーを合成する手法であり、モノマーの組み合わせによってはそれぞれの単一モノマーから構成されるホモポリマーと異なる特性が生じたり、高性能化することができる。また、ポリマーブレンドは2種類以上のプラスチックを混合して成形することにより、各ポリマーの長所を活かそうとする手法である。これらの技術については、多くの書籍や報告が出されている。

【0004】

プラスチックと他の材料の複合化の例として、代表的には繊維強化プラスチックが挙げられる。このプラスチックはFRP (Fiber-Reinforced-Plastic) と呼

ばれ、数種類が上市されている。また、近年は、プラスチックと他の材料の複合化として、有機・無機ハイブリッド高分子材料の研究も盛んに行われている。繊維強化プラスチックにおける無機材料の分散粒子径がミクロン(μm)オーダー以上であるのに対し、有機・無機ハイブリッド高分子材料では分子レベルでの分散も可能であるため、プラスチックの高性能化や高機能化が図れるだけでなく、新素材としての可能性も秘めている。

【0005】

有機・無機ハイブリッド高分子材料の調製方法として特開平7-97499号公報(特許文献1)および特開平7-324389号公報(特許文献2)には、エチレン系二重結合を有するアルコキシシランとエチレン系不飽和モノマーを共重合させ、得られるアルコキシシリル基含有エチレン系ポリマーを加水分解・縮合する方法が記載されている。このように、エチレン系不飽和モノマーのラジカル重合やイオン重合によって合成されるエチレン系ポリマーの場合には、分子末端だけでなく分子の内部に多数の反応性ケイ素含有基を導入できることから、無機成分と強固に結合した有機・無機ハイブリッド高分子材料の調製が可能である。このようなエチレン系ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、A S樹脂、A B S樹脂等が挙げられる。

【0006】

しかし、エチレン系ポリマー以外の有機ポリマー、例えば塩基や酸の二官能性モノマーの重縮合により合成される縮合系ポリマーでは、重合時に使用可能な二官能性アルコキシシラン(シランカップリング剤)等が市販されていないため、無機成分と反応可能なアルコキシシリル基等の官能基を重合段階で分子内部に導入することは不可能である。また、活性な官能基は耐候性、耐光性、着色といった面で悪影響をおよぼすことから一般に縮合系ポリマーの分子内部には残されおらず、ポリマーの種類によってはかろうじて分子の両末端に存在するだけであ

った。

【0007】

これより縮合系ポリマーの場合には、Polymer第39巻、第4号、第855頁、1998年（非特許文献1）（ポリカプロラクトン）、Polymer第37巻、第17号、第3983頁、1996年（非特許文献2）（ポリカプロラクトン）、Polymer第38巻、第17号、第4523頁、1997年（非特許文献3）（ポリフェニレンテレフタラミド）に記載されているように反応性ケイ素含有基を導入できるのは分子の両末端だけであり、分子内部に導入することは困難であった。

【0008】

そのため、縮合系ポリマーを用いた有機・無機ハイブリッド高分子材料は、無機成分との結合が十分ではなく、課題を残していた。縮合系ポリマーの例としてはポリエステル、ポリアミド（ナイロン）、ポリカーボネート、ポリアセタール等が挙げられる。

【0009】

一方、オキシラン化合物とエステル化合物のエステル交換反応は有機合成化学上、有用な反応のひとつである（Chem. Lett. No. 9、第1043頁、1978年（非特許文献4）、Makromol. Chem. 第180巻、第2号、第501頁、1979年（非特許文献5）等）。

【0010】

これを有機ポリマーに応用した例として、特開昭54-137093号公報（特許文献3）には、ポリアリレーンジカルボキシレートとオキシラン化合物を反応させ、変性ポリアリレーンジカルボキシレートを製造する方法が記載されている。また、有機合成化学、第49巻、第3号、第218頁、1991年（非特許文献6）には、オキシラン化合物とカルボン酸ジエステルの反応によるポリエステルの合成方法やポリエステルのエステル結合へのオキシラン化合物の挿入反応等が記載されている。しかし、この反応をポリエステル以外の有機ポリマーに応用した例はなかった。また、有機・無機ハイブリッド高分子材料に関しても応用例はなかった。

【0011】

【特許文献1】

特開平7-97499号公報

【特許文献2】

特開平7-324389号公報

【特許文献3】

特開昭54-137093号公報

【非特許文献1】

Polymer 第39巻、第4号、第855頁、1998年

【非特許文献2】

Polymer 第37巻、第17号、第3983頁、1996年

【非特許文献3】

Polymer 第38巻、第17号、第4523頁、1997年

【非特許文献4】

Chem. Lett. No. 9、第1043頁、1978年

【非特許文献5】

Makromol. Chem. 第180巻、第2号、第501頁、1979年

【非特許文献6】

有機合成化学、第49巻、第3号、第218頁、1991年

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、1分子当りに多数の反応性ケイ素含有基を有するために、無機成分と強固に結合した有機・無機ハイブリッド高分子材料を調製できる、反応性ケイ素含有基を有するポリカーボネート又はポリエステルを提供することにある。

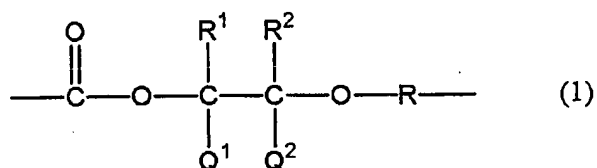
【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、主鎖中に、式

【0014】

【化7】



【0015】

〔式中、 Q^1 及び Q^2 のいずれか一方は反応性ケイ素含有基を有する側基であり、それらの他方及び R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基であり、 Q^1 及び Q^2 は互いに連結して環構造を成していてもよく、 R^1 及び R^2 は互いに連結して環構造を成していてもよく、 R はアルキレン基、アリーレン基又はそれらを組み合わせた2価の基である。〕

で示される部分を有するポリカーボネート又はポリエステルを提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0016】

【発明の実施の形態】

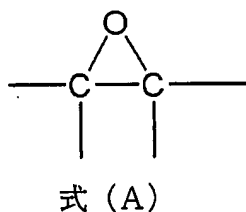
本発明の反応性ケイ素含有基を有するポリカーボネート又はポリエステルは、例えば、ポリカーボネート又はポリエステルの主鎖に含まれるエステル結合に、反応性ケイ素含有基を有するオキシラン化合物を挿入反応させる工程を包含する方法によって製造される。

【0017】

オキシラン化合物とは、式 (A) で示されるオキシラン (エポキシ基) を有する化合物の総称である。

【0018】

【化8】



【0019】

ここでいう挿入反応は、例えば、非特許文献6に「ポリマー鎖中のエステル結合へのエポキシ化合物の挿入反応」として説明されている反応をいう。

【0020】

式(1)で特定されている構造は、オキシランの挿入反応が生じた後のエステル結合部を示している。式(1)中の Q^1 及び Q^2 のいずれか一方で表される、反応性ケイ素含有基を有する側基は、挿入反応に用いられるオキシラン化合物の残基である。つまり、式(1)の構造は、オキシラン化合物の残基がポリカーボネート又はポリエステルの主鎖にグラフトした形態を示している。 Q^1 及び Q^2 のうち、反応性ケイ素含有基を有する側基ではない他方及び R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基である。 Q^1 及び Q^2 は互いに連結して環構造を成していてもよく、 R^1 及び R^2 は互いに連結して環構造を成していてもよい。式(1)中の R^1 、 R^2 は、同一の原子又は基であってもよく、異なる原子又は基であってもよい。 R は、ポリカーボネート又はポリエステルの主鎖に骨格としてもともと含まれている、アルキレン基、アリーレン基又はそれらを組み合わせた2価の基等を表している。式(1)によって構造が特定されていない主鎖の部分は、通常のポリカーボネート又はポリエステルと同一の構造である。式(1)の構造は、主鎖中に複数存在する。以下、ポリカーボネートとポリエステルとに分けて、より具体的に説明する。

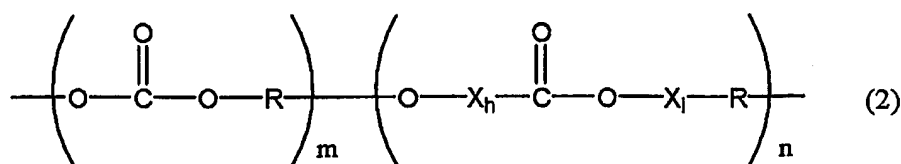
【0021】

(1) 主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネート

本発明の、主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートは、一般に、式

【0022】

【化9】

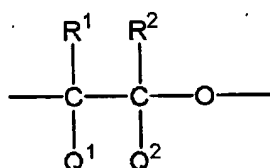


【0023】

[式中、Rはそれぞれ独立してアルキレン基、アリーレン基又はそれらを組み合わせた2価の基であり、Xは式

【0024】

【化10】



【0025】

[式中、Q¹及びQ²のいずれか一方は反応性ケイ素含有基を有する側基であり、それらの他方及びR¹、R²は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基であり、Q¹及びQ²は互いに連結して環構造を成していてもよく、R¹及びR²は互いに連結して環構造を成していてもよい。]

で示す部分であり、h及びiは、共に0でないという条件で0又は1であり、mは0以上の整数であり、nは1以上の整数である。]

で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート、と表現することができる。

【0026】

式(2)中のRは、例えば、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキレン基、炭素数3~20のアリーレン基、又はそれらを組み合わせた2価の基を示し、これらは直鎖状でも分岐状でも良い。もちろんRは同一であっても構わない。また、Rは反応性ケイ素含有基に悪影響を与えない置換基を有していてもよい。Rの好ましい例には、メタフェニレン基、パラフェニレン基、メチレンジフェニレン基、エチレンジフェニレン基、プロピレンジフェニレン基、イソプロピレンジフェニレン基、ブチレンジフェニレン基、ベンジレンジフェニレン基、シクロヘキシレンジフェニレン基、エチレンジフェニレン基、オキシジフェニレン基、チオジフェニレン基、スルフィニルジフェニレン基、スルホニルジフェニレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、シクロヘキシレン基等がある。

【0027】

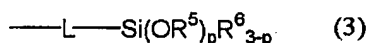
反応性ケイ素含有基は、加水分解・重縮合反応などによって相互に結合することができる官能基であればよい。反応性ケイ素含有基は、具体的には、トリアルコキシシリル基、ジアルコキシアルキルシリル基及びアルコキシジアルキルシリル基などのアルコキシシリル基であることが好ましい。アルコキシシリル基はゾルゲル法によりシラノール基($-\text{SiOH}$)を経由して簡便にシロキシ結合($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)に変換でき、また取扱いも比較的容易であるからである。これらの中でも、トリアルコキシシリル基を有するのが特に好ましい。トリアルコキシシリル基を有する場合は、モノまたはジアルコキシシリル基を有する場合と比べて、ゾルゲル法により生成する有機・無機ハイブリッド高分子材料において架橋が密となり、機械的強度、耐熱強度、硬度等をより向上させることができるからである。また、反応性ケイ素含有基のSiの部分が他の金属、例えばGe、Sn、Al、TiまたはZrなどであってもよいと思われる。

【0028】

Q^1 及び Q^2 のいずれか一方で示されている、反応性ケイ素含有基を有する側基は、例えば、式

【0029】

【化11】



【0030】

[式中、Lは接続基であり、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立してアルコキシシリル基を形成することができる基又は原子であり、pは1～3の整数である。]

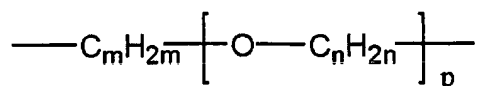
で示す構造を有する。

【0031】

接続基とはポリカーボネートの主鎖と反応性ケイ素含有基とを接続する機能を奏する基をいう。接続基は、一般に、炭素数1～20のアルキレン基や炭素数3～20のアリーレン基、又はそれらを組み合わせた2価の基、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子から構成される連鎖である。活性な官能基は有しないことが好ましい。接続基の具体例には、式

【0032】

【化12】



【0033】

[式中、m及びnはそれぞれ独立して1～4の整数であり、pは0～3の整数である。]

で示される基等がある。

【0034】

式(3)中のR⁵は、例えば、炭素数2～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアラルキル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アセチル基及びアセチルアセチル基等であってよい。R⁶は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアラルキル基等であってよい。

【0035】

Q¹及びQ²のうち反応性ケイ素含有基を有する側基ではない他方、及びR¹、R²は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基であり、R¹及びR²は互いに連結して環構造を成していてもよい。ここでいうアルキル基は、例えば炭素数1～12のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アリール基は、例えば炭素数6～20のアリール基を示し、具体的にはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アロイル基は、例えば炭素数6～20のアロイル基を示し、具体的にはベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。また、アラルキル基は、例えば炭素数6～20のアラルキル基を示し、具体的にはベンジル基、フェニルエチレン基、ナフチルメチレン基等が挙げられる。R¹、R²は、同一の原子又は基であってもよく、異なる原子又は基であってもよい。

【0036】

Q¹ 及び Q² が互いに連結して環構造を成す場合の環構造は、例えば、Q¹ 及び Q² のいずれか一方で示されている反応性ケイ素含有基を有する側基の接続基と、Q¹ 及び Q² の他方が互いに連結して構成される環構造であってよい。このような環構造は、例えば構成原子数 5～20 の環構造を示し、置換基及び／又は置換原子を有してもよい。これらの環構造は単環であってもよく、複数の環を有してもよく、また架橋炭素環であってもよい。これらの環構造の具体例として、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基等が挙げられる。

【0037】

R¹ 及び R² が互いに連結して環構造を成す場合の環構造は、例えば構成原子数 5～20 の環構造を示し、置換基及び／又は置換原子を有してもよい。これらの環構造は単環であってもよく、複数の環を有してもよく、また架橋炭素環であってもよい。R¹ 及び R² が互いに連結して成す環構造の具体例として、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基等が挙げられる。

【0038】

上記の有してもよい置換基として、例えば -R'、-OR'、-SR'、-NR' R'' [式中、R' 及び R'' は、それぞれ独立して、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基又は炭素数 6～20 のアラルキル基を示す。]、ニトロ基又はシアノ基等が挙げられる。また、上記の有してもよい置換原子として、例えばハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子など）等が挙げられる。

【0039】

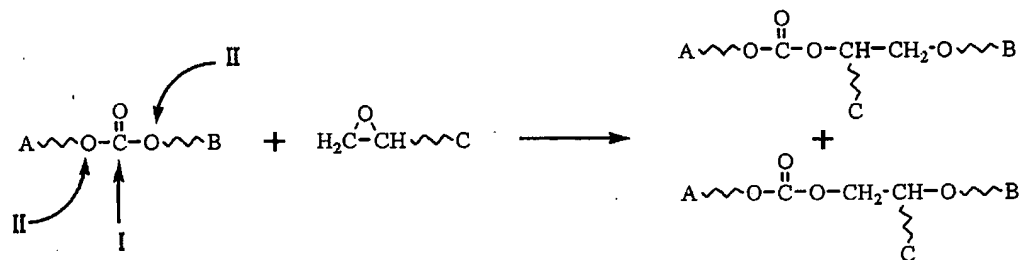
Q¹ 及び Q² のうち反応性ケイ素含有基を有する側基ではない他方、及び R¹、R² として、好ましくは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ベンゾイル基である。また、Q¹ 及び Q² が互いに連結して環構造を成す場合の環構造として、好ましくはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基である。R¹ 及び R² が互いに連結して環構造を成す場合の環構造として、好ましくはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基である。

【0040】

本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートは、ポリカーボネートとオキシラン化合物の反応、詳しくはポリカーボネートのカーボネート部位とオキシラン化合物のオキシラン部位の付加反応を利用して合成される。この反応機構は、簡単なモデル式で表わすと、式

【0041】

【化13】



【0042】

[式中、A及びBはポリカーボネートの構成部を示し、Cはオキシラン化合物の構成部を示す。]

で示される（スキーム1）。オキシラン（エポキシ基）の開環には α 開裂と β 開裂があることから2種類の化合物ができるが、いずれもポリカーボネートのカーボネート結合へオキシラン化合物が挿入された形、言い換えればオキシラン化合物のオキシラン部位を除く構成部位がポリカーボネートにグラフトした形となる。

【0043】

更に、この反応を詳しく説明すると、オキシランが付加反応する部位はカーボネート基のカルボニル炭素（スキーム1におけるI）と、これに隣接する酸素原子（スキーム1におけるII）である。カーボネート基にはカルボニル炭素に隣接する酸素原子が2個あることから、1個のカーボネート基に対して2個のオキシラン化合物の付加が可能である。

【0044】

原料となるポリカーボネートには特に制約はなく、骨格は脂肪族系、芳香族系のいずれでも良い。もちろん、市販されているポリカーボネートを用いることができる。本発明の方法に用いるのに好ましい市販品の例には、三菱エンジニアリ

ングプラスチック社製の「ユーピロン」シリーズおよび「ノバレックス」シリーズ、住友ダウ社製の「カリバー」シリーズ、バイエル社製の「アベック」シリーズ、テイジン社製の「パンライト」シリーズ、出光石油社製の「タフロン」シリーズ等が挙げられる。

【0045】

オキシラン化合物が反応性ケイ素含有基を有するものであれば、スキーム1に示した機構により、1ステップで主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートを合成できる。このようなオキシラン化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン等が例示される。しかし、反応の途中で反応性ケイ素含有基が反応しないように反応条件を調節する必要がある。

【0046】

これを避けるためにはビニル基、メタクリル基、アリル基等のエチレン系不飽和結合、アセチレン基等のアセチレン系不飽和結合のような炭素同士の不飽和結合（以下、単に「不飽和基」という。）を有するオキシラン化合物を、まずポリカーボネートに反応させ、ポリカーボネートに不飽和基をグラフトさせる。

【0047】

そして、その後、この不飽和基にSi-H結合を有するシランカップリング剤を付加反応させたら良い（ヒドロシリル化反応）。不飽和基を有するオキシラン化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、1-ビニル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、4-ビニル-1, 2-エポキシシクロヘキサン等が挙げられる。

【0048】

Si-H結合を有するシランカップリング剤としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメ

チルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン等が挙げられる。2ステップにはなるが、この方法を用いると目的とする主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートを確実に得ることができる。

【0049】

本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートの代表的な製造方法を以下に示す。もちろん、これ以外の方法で製造したものであっても構わない。

【0050】

製造法例1

反応性ケイ素含有基を有するオキシラン化合物、ポリカーボネート、触媒を反応装置に仕込み、加熱攪拌する。触媒としては3級アミン、4級オニウム塩、金属塩化物、クラウンエーテル錯体等が挙げられる。反応溶媒は使用しても良いし、加熱または攪拌設備が強力で全ての原料を十分に混合できる場合には使用しなくても構わない。反応装置には特に限定はなく、有機合成の分野で一般的に用いられる各種反応槽や混合機、高分子（プラスチック）分野で各原料の配合や混合、リアクティブプロセッシングに用いられる混練機や分散機等が使用可能である。反応温度と時間は原料の種類や仕込み比、反応装置の種類や能力等に左右されるが、一般に50～300℃、1分～24時間の範囲で処理される。また、反応工程では原料の加水分解を防止、抑制する目的で不活性ガス雰囲気下とすることが望ましい。不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。その後、反応混合物を貧溶媒に投入したり、冷却した後、洗浄や乾燥操作を行って目的物が得られる。

【0051】

製造法例2

不飽和基を有するオキシラン化合物、ポリカーボネート、触媒を反応装置に仕込み、前述した製造法例1と同様の処理を施すことにより、主鎖に不飽和基がグラフトしたポリカーボネートが得られる。次にこのポリカーボネート、Si-H結合を有するシランカップリング剤、触媒を反応装置に仕込み、加熱攪拌する。触媒としては金属塩、金属酸化物、金属錯体等が挙げられる。反応溶媒は使用し

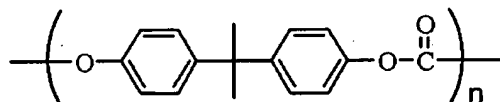
でも良いし、加熱または攪拌設備が強力で全ての原料を十分に混合できる場合には使用しなくても構わない。反応装置には特に限定はなく、有機合成の分野で一般的に用いられる各種反応槽や混合機、高分子（プラスチック）分野で各原料の配合や混合、リアクティブプロセッシングに用いられる混練機や分散機等が使用可能である。反応温度と時間は原料の種類や仕込み比、反応装置の種類や能力等に左右されるが、一般に室温～300℃、1分～24時間の範囲で処理される。また、この反応工程でも原料の加水分解を防止、抑制する目的で不活性ガス雰囲気下とすることが望ましい。その後、反応混合物を貧溶媒に投入したり、冷却した後、洗浄や乾燥操作を行うことにより目的物が得られる。

【0052】

本発明の方法によって、ポリカーボネート1分子に導入できる反応性ケイ素含有基の数は、各原料や触媒の仕込み量、反応条件によりコントロールできる。例えば、式

【0053】

【化14】



【0054】

で示されるビスフェノールAタイプのポリカーボネートの場合、平均分子量を30,000と仮定すると繰返し単位数nは118となる。1分子中のカーボネート基の数はこれと同数であり、1個のカーボネート基に導入できるオキシランは2個までであることから、本発明の方法により導入できる反応性ケイ素含有基の数は、この場合1～236個である。

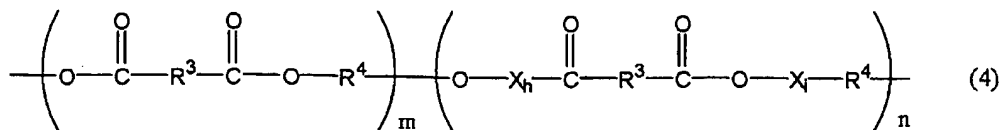
【0055】

(2) 主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリエステル

本発明の、主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリエステルは、一般に、式

【0056】

【化15】

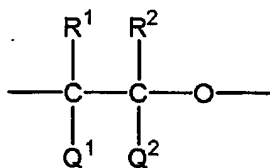


【0057】

【式中、R³及びR⁴はそれぞれ独立してアルキレン基、アリーレン基又はそれらを組み合わせた2価の基であり、Xは式

【0058】

【化16】



【0059】

【式中、Q¹及びQ²のいずれか一方は反応性ケイ素含有基を有する側基であり、それらの他方及びR¹、R²は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基であり、Q¹及びQ²は互いに連結して環構造を成していてもよく、R¹及びR²は互いに連結して環構造を成していてもよい。】

で示す部分であり、h及びiは、共に0でないという条件で0又は1であり、mは0以上の整数であり、nは1以上の整数である。】

で示される繰返し単位を有するポリエステル、と表現することができる。

【0060】

式(4)中のR³はポリエステルの原料であるジカルボン酸成分に由来するアルキレン基等である。R⁴はポリエステルの原料であるジオール成分に由来するアルキレン基等である。例えば、R³及びR⁴は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数3～20のアリーレン基、又はそれらを組み合わせた2価の基等を示し、これらは直鎖状でも分岐状でも良い。また、これらは反応性ケイ素含有基に悪影響を与えない置換基を有していてもよい。

【0061】

R³の好ましい例には、フェニレン基、ナフチレン基、プチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等がある。また、R⁴の好ましい例には、エチレン基、プチレン基、メチレンジフェニレン基、イソプロピリレンジフェニレン基、オキシジフェニレン基、チオジフェニレン基、スルホニルジフェニレン基等がある。

【 0 0 6 2 】

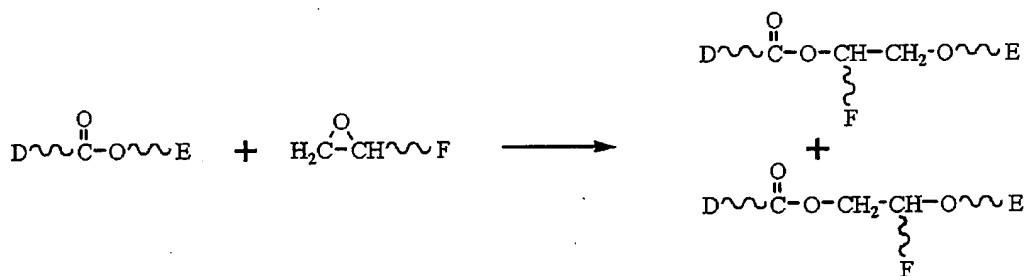
なお、 Q^1 、 Q^2 、 R^1 及び R^2 の具体例等は上記と同様である。

【0063】

本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリエステルは、ポリエステルとオキシラン化合物の反応、詳しくはポリエステルのエステル部位とオキシラン化合物のオキシラン部位の付加反応を利用して合成される。この反応機構は、簡単なモデル式で表わすと、式

【0064】

【化17】



【0065】

[式中、D及びEはポリエステルの構成部を示し、Fはオキシラン化合物の構成部を示す。]

で示される（スキーム 2）。オキシラン（エポキシ基）の開環には α 開裂と β 開裂があることから 2 種類の化合物ができるが、いずれもポリエステルのエステル結合へオキシラン化合物が挿入された形、言い換えればオキシラン化合物のオキシラン部位を除く構成部がポリエステルにグラフトした形となる。

【0066】

原料となるポリエステルには特に制約はなく、骨格は脂肪族系、芳香族系のいずれでも良い。もちろん、市販されているポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルを用いることができる。

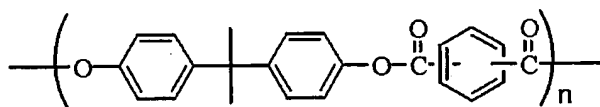
がグラフトしたポリエステルが得られる。次にこのポリエステル、Si-H結合を有するシランカップリング剤、触媒を反応装置に仕込み、加熱撹拌する。触媒としては金属塩、金属酸化物、金属錯体等が挙げられる。反応溶媒は使用しても良いし、加熱または撹拌設備が強力で全ての原料を十分に混合できる場合には使用しなくても構わない。反応装置には特に限定はなく、有機合成の分野で一般的に用いられる各種反応槽や混合機、高分子（プラスチック）分野で各原料の配合や混合、リアクティブプロセッシングに用いられる混練機や分散機等が使用可能である。反応温度と時間は原料の種類や仕込み比、反応装置の種類や能力等に左右されるが、一般に室温～300℃、1分～24時間の範囲で処理される。また、この反応工程でも原料の加水分解を防止、抑制する目的で不活性ガス雰囲気下とすることが望ましい。その後、反応混合物を貧溶媒に投入したり冷却した後、洗浄や乾燥操作を行うことにより目的物が得られる。

【0072】

本発明で、ポリエステル1分子に導入できる反応性ケイ素含有基の数は、各原料や触媒の仕込み量、反応条件によりコントロールできる。例えば、式

【0073】

【化18】



【0074】

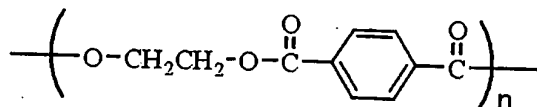
で示される全芳香族ポリエステル（ポリアリレート）の場合、平均分子量を30,000と仮定すると繰返し単位数nは約84となる。1分子中のエステル基の数はこの2倍となることから、本発明で導入できる反応性ケイ素含有基の数は、この場合1～168個となる。

【0075】

また、式

【0076】

【化19】



【0077】

で示される半芳香族ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）の場合、平均分子量を30,000と仮定すると繰返し単位数 n は約156となる。1分子中のエステル基の数はこの2倍となることから、本発明で導入できる反応性ケイ素含有基の数は、この場合1～312個となる。

【0078】

(3) 有機・無機ハイブリッド高分子材料

本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートまたはポリエステルを加水分解・重縮合させることにより、有機・無機ハイブリッド高分子材料を製造することができる。この工程は主にゾルーゲル反応が利用される。

【0079】

ゾルーゲル法による加水分解・重縮合とは、溶液中において溶質が有する金属アルコキシ基と水を反応させることでアルコキシ基を水酸基に変換し、次いでこの水酸基を同時進行的に重縮合させることにより、ヒドロキシ金属基（例えば—Si—OH）を有する化合物が隣接した分子または官能基と脱水あるいは脱アルコール反応を生じ、無機的な共有結合を介して三次元に架橋する反応を言う。

【0080】

用いられる溶媒は、溶質となる化合物を良好に溶解できるものであれば構わないが、加水分解ということを考慮すれば、水を溶解する極性溶媒が好ましい。具体的にはメタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノエーテル（セロソルブ）類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールジエーテル（グライム）類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラ

ン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等の環状エーテル類、蟻酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。また、これらの混合溶媒でも構わない。

【0081】

加水分解に用いられる水は、全てのアルコキシ基を水酸基に変換するのに必要な量を添加しても良いし、反応系あるいは大気中の水分を利用しても良い。反応条件としては、室温～100℃で0.5～24時間程度が望ましい。またその際、塩酸、酢酸、硫酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の酸性触媒や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、DBU等の塩基性触媒を用いても良い。この際、条件によっては加水分解だけでなく、縮合反応も同時に進行する。その後、ゲル化、溶媒の蒸発、試料の乾燥に伴って縮合反応は進行するが、更に縮合反応を進めて架橋をより強固なものとしたい場合は、適当な条件で熱処理を行う。また、ゲル化、乾燥、熱処理の際に生じる可能性があるクラックを抑制するためにホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、しゅう酸、ジオキサン等を加えても良いし、添加物としてアセチルアセトン等を加えても良い。

【0082】

本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートまたはポリエステルを加水分解・重縮合させた場合には、ポリマー内部の反応性ケイ素含有基が加水分解してシラノール基($-Si-OH$)となった後に、隣接する他のシラノール基又は反応性ケイ素含有基と縮合してシロキシ鎖($-Si-O-Si-$)を形成し、三次元に架橋した有機・無機ハイブリッド高分子材料となる。この際、ポリマー中の反応性ケイ素含有基の数が多いほど架橋密度は高くなる。架橋密度は有機・無機ハイブリッド高分子材料の物性に影響を及ぼし、架橋密度が高くなるほど一般に柔軟性は低下するが逆に硬度や弾性率は向上するため、目的の物性に合わせてポリマーへの反応性ケイ素含有基の導入度をコントロールすれば良い。

【0083】

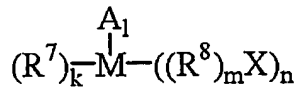
また、本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートまたはポリエステルを Si、Ti、Zr、Al、Fe、Cu、Sn、B、Ge、Ce、Ta または W 等の金属元素を有する金属、金属アルコキシド化合物、金属酸化物、金属錯体、無機塩等と共に加水分解・重縮合させても良い。そうすることによって、ポリマー内部の反応性ケイ素含有基と金属アルコキシド化合物等が共に加水分解して縮合し、ポリマーと微小な金属酸化物が共有結合し、相互に微分散した有機・無機ハイブリッド高分子材料となる。その結果、無機物含有量やポリマー間の架橋密度等を調整することができ、有機・無機ハイブリッド高分子材料の特性や機能を向上させることができる。

【0084】

かかる用途に好適な金属アルコキシド化合物の例を以下の式に示す。

【0085】

【化20】



【0086】

式中、 R^7 は水素、ハロゲンまたは炭素数 1～12、好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、アラルキル基を示す。A は炭素数 1～8、好ましくは炭素数 1～4 のアルコキシ基を示す。M は Si、Ti、Zr、Al、Fe、Cu、Sn、B、Ge、Ce、Ta、W 等からなる群、好ましくは Si、Ti、Zr、Al からなる群から選択される金属元素を示す。 R^8 は炭素数 1～4、好ましくは炭素数 2～4 のアルキレン基またはアルキリデン基を示す。X はイソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、アミノ基、チオール基、ビニル基、メタクリル基、ハロゲン基等の一般的な官能基を示す。k は 0～5、l は 1～6、m は 0 または 1、n は 0～5 の整数を示す。

【0087】

M が Si である場合の金属アルコキシド化合物を例示するとテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリn-プロポキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジイソプロポキシシラン、モノメトキシシラン、モノエトキシシラン、モノブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジイソプロピルイソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリn-プロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジイソプロポキシシラン、ジブチルジブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリn-プロピルn-プロポキシシラン、トリブチルブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；

3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、2-イソシアネートエチルトリn-プロポキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、2-イソシアネートエチルエチルジブトキシシラン、3-イソシアネートプロピルジメチルイソプロポキシシラン、2-イソシアネートエチルジエチルブトキシシラン、ジ(3-イソシアネートプロピル)ジエトキシシラン、ジ(3-イソシアネートプロピル)メチルエトキシシラン、エトキシシラントリイソシアネート等のイソシアネート基を有する(アルキル)アルコキシシラン類；

3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシブチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有する(アルキル)アルコキシシラン類；

カルボキシメチルトリエトキシシラン、カルボキシメチルエチルジエトキシシラン、カルボキシエチルジメチルメトキシシラン等のカルボキシル基を有する(アルキル)アルコキシシラン類；

3-(トリエトキシシリル)-2-メチルプロピルコハク酸無水物等の酸無水物基を有するアルコキシシラン類；

2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリエトキシシラン等の酸ハ

ロゲン化物基を有するアルコキシシラン類;

3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有する(アルキル)アルコキシシラン類;

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のチオール基を有する(アルキル)アルコキシシラン類;

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等のビニル基を有する(アルキル)アルコキシシラン類;

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメチルシラン等のメタクリル基を有する(アルキル)アルコキシシラン類;

トリエトキシフルオロシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-プロモプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルメチルジメトキシシラン等のハロゲン基を有する(アルキル)アルコキシシラン類;を挙げることができる。

【0088】

Siだけではなく、Ti、Zr、Fe、Cu、Sn、B、Al、Ge、Ce、Ta、W等の他の金属においても同様の化合物を例示することができる。

【0089】

これらの金属アルコキシド化合物は1種類だけでも良く、2種以上を併用しても良い。また、 $Mg [Al(iso-OC_3H_7)_4]_2$ 、 $Ba [Zr^4(OC_2H_5)_9]_2$ 、 $(C_3H_7O)_2Zr [Al(OC_3H_7)_4]_2$ 等の1分子内に2種以上の金属元素が含まれているような金属アルコキシド化合物や、テトラメトキシシランオリゴマー、テトラエトキシシランオリゴマー等の1分子内に2個以上の繰り返し単位を有するオリゴマータイプの金属アルコキシド化合物を用いても良い。また、アルコキシ基がアセトキシ基やアセチルアセトキシ基であ

っても良い。

【0090】

また、本発明では前述したような無機化合物だけでなく、他のプラスチックや有機化合物を添加しても良い。特に、市販のプラスチックの添加はコスト面で有利となるため望ましいが、本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートまたはポリエステルと相溶するものでなければならない。このようなプラスチックの例としては、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリサルホン等が挙げられる。

【0091】

これらのプラスチックを本発明で併用した場合には、本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートまたはポリエステルが相溶化剤として働き、通常は非相溶なプラスチックと無機化合物を馴染ませる。

【0092】

本発明の有機・無機ハイブリッド高分子材料の具体的な製造方法については特に限定はない。また、反応装置にも特に限定はなく、有機合成、無機合成、高分子（プラスチック）の分野で一般的に用いられる各種反応槽、混合機、混練機、分散機、成型機等を適宜使用して製造される。

【0093】

【発明の効果】

本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートまたはポリエステルは、分子の内部および末端に複数の反応性ケイ素含有基を有しており、一分子に含まれる反応性ケイ素含有基の数が多い。従って、本発明の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートまたはポリエステルを含む組成物を加水分解・重縮合することにより、ポリマーと微小な金属酸化物が共有結合して相互に微分散した架橋密度が高い有機・無機ハイブリッド高分子材料を得ることができる。

【0094】

その結果、無機材料が有する耐熱性、耐候性、硬度、剛性、耐薬品性、耐汚染性、機械的強度、難燃性等の特性を有機ポリマーに良好に付与することができる。

【0095】

本発明による有機・無機ハイブリッド高分子材料は、工業用プラスチック材料、特に構造材料、光学材料、プラスチック成形品・フィルム、シーリング材、高分子シランカップリング剤、相溶化剤、表面改質剤、ハードコート剤、樹脂添加物等に用いることができる。

【0096】

【実施例】

以下に合成例、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。ことわりのない限り各例中の「部」は「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。

【0097】

実施例1：主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートの合成

20.0 g (0.95 mmol) のポリカーボネート (三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンH4000)、10.8 g (95 mmol) のアリルグリシジルエーテル、3.2 g (9.5 mmol) のテトラブチルホスホニウムブロマイドを200 mLのアニソールに投入し、窒素雰囲気下、約125℃で5時間加熱撹拌した。放冷後、反応混合物を大過剰のメタノールに投入して析出物を回収した。この回収物を200 mLのクロロホルムに溶解し、再度大過剰のメタノールに投入することにより精製し、乾燥後、主鎖にアリル基がグラフトしたポリカーボネートを得た (収量11.5 g、収率40.2%)。GPC測定の結果、平均分子量は4800であった。

【0098】

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により約2個のカーボネート基に対して1個の割合でアリル基がグラフトしていることが確認された。

【0099】

次に、8.0 g (1.7 mmol) のアリル基がグラフトしたポリカーボネー

ト、触媒量の塩化白金酸を150mLのクロロホルムに投入した後、5.9g (36mmol) のトリエトキシシランを注加して窒素雰囲気下、約61℃で5時間加熱撹拌した。放冷後、固形物をろ別した反応混合物から溶媒と揮発分を留去、乾燥し、主鎖にトリエトキシシリル基がグラフトしたポリカーボネートを得た(収量8.9g、収率89.0%)。GPC測定の結果、平均分子量は5200であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、ポリカーボネート1分子に平均7個のトリエトキシシリル基がグラフトしていることが確認された。また、このトリエトキシシリル基の一部には、過剰なトリエトキシシランが反応していることも判った。Si値を含む元素分析結果とスペクトルデータは次の通りである。また、 $^1\text{H-NMR}$ データとFT-IRデータをそれぞれ図1と6に示す。

【0100】

元素分析

【表1】

理論値 (%)	C : 63.0 ; H : 6.9 ; Si : 6.4
実測値 (%)	C : 62.4 ; H : 7.2 ; Si : 5.4

【0101】

 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3)

δ (ppm) : 6.7~7.2 (14H, m, Ar-H) ; 3.9 (8H, q, SiO-CH₂) ; 1.6 (11H, s, C-CH₃) ; 1.2 (11H, t, SiOCH₂-CH₃)

【0102】

FT-IR (film)

【表2】

$\bar{\nu}$ (cm⁻¹) : 1766 (ν , C=O) ; 1508 (ν , C=C) ;
1230 (ν , C-O-C) ; 1103 (ν , Si-O-C)

【0103】

原料に使用したポリカーボネート (三菱エンジニアリングプラスチックス社製

ユーピロンH4000)のスペクトルデータは次の通りである。また、 $^1\text{H-NMR}$ データとFT-IRデータをそれぞれ図4と9に示す。

【0104】

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3)

δ (ppm) : 7.3 (4H, d, Ar-H) ; 7.2 (4H, d, Ar-H)
; 1.7 (6H, s, C-CH₃)

【0105】

FT-IR (film)

【表3】

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) : 1774 (ν , C=O) ; 1504 (ν , C=C) ;
1230 (ν , C-O-C)

【0106】

これらの分析結果の比較と解析により、実施例1で合成した化合物は、主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートであることが特定された。

【0107】

実施例2：主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリアリレートの合成

8.0g (0.13mmol)のポリアリレート(ユニチカ社製ポリアリレートU100)、25.4g (223mmol)のアリルグリシジルエーテル、0.8g (2.23mmol)のテトラブチルホスホニウムブロマイドを50mLの三口フラスコに投入し、窒素雰囲気下、約75℃で3時間加熱攪拌した。放冷後、反応混合物を100mLのクロロホルムに溶解した後、溶液を大過剰のメタノールに投入して析出物を回収した。この回収物を50mLのクロロホルムに溶解し、再度大過剰のメタノールに投入することにより精製し、乾燥後、主鎖にアリル基がグラフトしたポリアリレートを得た(収量5.2g、収率57.9%)。GPC測定の結果、平均分子量は6700であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、約3個のエステル基に対して1個の割合でアリル基がグラフトしていることが確認された。

【0108】

次に、5.0 g (0.75 mmol) のアリル基がグラフトしたポリアリレート、触媒量の塩化白金酸を75 mLのクロロホルムに投入した後、1.3 g (7.6 mmol) のトリエトキシシランを注加して窒素雰囲気下、約62℃で6時間加熱撹拌した。放冷後、固形物をろ別した反応混合物から溶媒と揮発分を留去、乾燥し、主鎖にトリエトキシシリル基がグラフトしたポリアリレートを得た（収量6.1 g、収率96.8%）。GPC測定の結果、平均分子量は7800であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、ポリアリレート1分子に平均10個のトリエトキシシリル基がグラフトしていることが確認された。Si値を含む元素分析結果とスペクトルデータは次の通りである。また、 $^1\text{H-NMR}$ データとFT-IRデータをそれぞれ図2と7に示す。

【0109】

元素分析

【表4】

理論値 (%)	C: 68.5; H: 6.6; Si: 3.4
実測値 (%)	C: 67.9; H: 6.4; Si: 3.3

【0110】

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 7.6~9.0 (8H, m, Ar-H); 6.8~7.3 (14H, m, Ar-H); 3.9 (8H, q, SiO-CH₂); 1.7 (12H, w, C-CH₃); 1.3 (10H, t, SiOCH₂-CH₃)

【0111】

FT-IR (film)

【表5】

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1735 (ν , C=O); 1506 (ν , C=C);
1203 (ν , C-O-C); 1103 (ν , Si-O-C)

【0112】

原料に使用したポリアリレート（ユニチカ社製ポリアリレートU100）のス

ベクトルデータは次の通りである。また、 ^1H -NMRデータとFT-IRデータをそれぞれ図5と10に示す。

【0113】

^1H -NMR (300MHz, CDCl_3)

δ (ppm) : 7.6~9.0 (8H, m, Ar-H) ; 7.3 (8H, d, Ar-H) ; 7.2 (8H, d, Ar-H) ; 1.7 (12H, s, C-CH₃)

【0114】

FT-IR (film)

【表6】

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) : 1739 (ν , C=O) ; 1504 (ν , C=C) ;
1203 (ν , C-O-C)

【0115】

これらの分析結果の比較と解析により、実施例2で合成した化合物は、主鎖にトリエトキシシリル基がグラフトしたポリアリレートであることが特定された。

【0116】

実施例3：主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリエチレンテレフタレート
の合成

60.0g (3.3mmol) のポリエチレンテレフタレート (アルドリッチ社製)、350g (3.1mol) のアリルグリシジルエーテル、64.5g (154mmol) のテトラフェニルホスホニウムブロマイドを1Lの三口フラスコに投入し、窒素雰囲気下、約153℃で6時間加熱撹拌した。放冷後、反応混合物を大過剰のメタノールに投入して固形物を回収した。この回収物を200mLのクロロホルムに投入して、約56℃で6時間加熱撹拌することによりクロロホルム溶解物を抽出した。この溶液を約10倍に濃縮した後、大過剰のメタノールに再度投入することにより精製し、乾燥後、主鎖にアリル基がグラフトしたポリエチレンテレフタレートを得た (収量3.0g、収率2.3%)。

【0117】

GPC測定の結果、平均分子量は2000であった。また、 ^1H -NMR測定

により、約6個のエステル基に対して1個の割合でアリル基がグラフトしていることが確認された。

【0118】

次に、2.0 g (1.0 mmol) のアリル基がグラフトしたポリエチレンテレフタレート、触媒量の塩化白金酸を40 mLのクロロホルムに投入した後、1.3 g (7.9 mmol) のトリエトキシシランを注加して窒素雰囲気下、約62℃で22時間加熱攪拌した。放冷後、固形物をろ別した反応混合物から溶媒と揮発分を留去、乾燥し、主鎖にトリエトキシシリル基がグラフトしたポリエチレンテレフタレートを得た(収量2.3 g、収率95.1%)。GPC測定の結果、平均分子量は2200であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、ポリエチレンテレフタレート1分子に平均3個のトリエトキシシリル基がグラフトしていることが確認された。またこのトリエトキシシリル基の一部には、過剰なトリエトキシシランが反応していることも判った。Si値を含む元素分析結果とスペクトルデータは次の通りである。また、 $^1\text{H-NMR}$ データとFT-IRデータをそれぞれ図3と8に示す。

【0119】

元素分析

【表7】

理論値 (%)	C : 55.9 ; H : 6.0 ; Si : 5.9
実測値 (%)	C : 53.6 ; H : 5.2 ; Si : 5.4

【0120】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) : 8.1 (16H, s, Ar-H) ; 4.4~4.7 (14H, w, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.8 (9H, q, SiO-CH_2) ; 1.2 (12H, t, $\text{SiOCH}_2\text{-CH}_3$)

【0121】

FT-IR (film)

【表8】

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1724 (ν , C=O); 1263 (ν , C-O-C);
1099 (ν , Si-O-C)

【0122】

原料に使用したポリエチレンテレフタレート（アルドリッチ社製）のスペクトルデータは次の通りである。また、FT-IRデータを図11に示す。

【0123】

FT-IR (film)

【表9】

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1716 (ν , C=O); 1238 (ν , C-O-C)

【0124】

これらの分析結果の比較と解析により、実施例3で合成した化合物は、主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリエチレンテレフタレートであることが特定された。

【0125】

実施例4：ゾルーゲル反応による有機・無機ハイブリッド高分子材料の作製

実施例1で合成した主鎖にトリエトキシシリル基がグラフトしたポリカーボネート1.0gを10mLのテトラヒドロフランに溶解後、0.22gの1mol/L塩酸水を添加し、室温下で10分間攪拌した。この溶液を二つに分け、一方はガラス基板へのスピコートに使用した。また、もう一方はポリエチレン製シャーレ上にキャストして溶媒を蒸発させ、約50 μ mのフィルム厚を有する透明で良好なフィルムを得た。

【0126】

実施例5：ゾルーゲル反応による有機・無機ハイブリッド高分子材料の作製

実施例2で合成した主鎖にトリエトキシシリル基がグラフトしたポリアリレート1.0gを10mLのテトラヒドロフランに溶解後、0.21gの1mol/L塩酸水を添加し、室温下で10分間攪拌した。この溶液を二つに分け、一方は

ガラス基板へのスピンコートに使用した。また、もう一方はポリエチレン製シャーレ上にキャストして溶媒を蒸発させ、約 $50\mu\text{m}$ のフィルム厚を有する透明で良好なフィルムを得た。

【0127】

実施例6：ゾルーゲル反応による有機・無機ハイブリッド高分子材料の作製

実施例3で合成した主鎖にトリエトキシシリル基がグラフトしたポリエチレンテレフタレート 1.0g を 10mL のテトラヒドロフランに溶解後、 0.18g の 1mol/L 塩酸水を添加し、室温下で 10 分間攪拌した。この溶液を二つに分け、一方はガラス基板へのスピンコートに使用した。また、もう一方はポリエチレン製シャーレ上にキャストして溶媒を蒸発させ、約 $50\mu\text{m}$ のフィルム厚を有する透明で良好なフィルムを得た。

【0128】

実施例7：主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートの合成、およびゾルーゲル反応による有機・無機ハイブリッド高分子材料の作製

5.0g (0.24mmol) のポリカーボネート (三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンH4000)、 6.6g (24mmol) の3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 0.08g (0.24mmol) のテトラブチルホスホニウムブロマイドを 50mL の三口フラスコに投入し、約 200°C で 30 分間加熱混合した。放冷した反応混合物をクロロホルムに溶解後、大過剰のメタノールに投入して析出物を回収した。その後、回収物を再度クロロホルム/メタノール系で再沈殿することにより精製した (収量 5.3g 、収率 51.0%)。GPC測定の結果、回収物の平均分子量は 4000 であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により $\delta: 5.2\text{ppm}$ と 4.1ppm に、エステル交換反応に伴うオキシランの開環により出現するメチン基とメチレン基の特徴的なピークが見られ、ポリカーボネートの主鎖にトリエトキシシリル基が導入されたことを確認した。

【0129】

この主鎖にトリエトキシシリル基がグラフトしたポリカーボネートをテトラヒドロフランに溶解後、 1mol/L 塩酸水を添加して調製したゾル液をガラス基

板ヘスピンコート、またはポリエチレン製シャーレにキャストすることにより透明で良好なフィルムを得た。

【0130】

比較例 1

0. 2 g のポリカーボネート (三菱エンジニアリングプラスチックス社製ユーピロン H4000) を 5 mL のクロロホルムに溶解した後、ガラス基板ヘスピンコートした。

【0131】

比較例 2

0. 2 g のポリアリレート (ユニチカ社製ポリアリレート U100) を 5 mL のクロロホルムに溶解した後、ガラス基板ヘスピンコートした。

【0132】

比較例 3

0. 2 g のポリエチレンテレフタレート (アルドリッチ社製) を 5 mL の m-クレゾールに溶解した後、ガラス基板ヘスピンコートした。

【0133】

実施例 4～7、および比較例 1～3 で作製したガラス基板へのコーティングフィルムを用いて、鉛筆硬度による表面硬度測定を行った。その結果、本発明のアルコキシシリル基を有するポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレートから作製した有機・無機ハイブリッド高分子材料は、良好な表面硬度を有することが確認された。この結果をキャストフィルム外観の評価結果と併せて、下表に示す。

【0134】

【表 10】

高分子材料の外観と表面硬度

実施例	外 観			表面硬度	
	フィルム厚 (μm)	成膜性	透明性	フィルム厚 (μm)	表面硬度
実施例 4	50	○	○	1 以下	4H
比較例 1	—	—	—	1 以下	HB
実施例 5	50	○	○	1 以下	4H
比較例 2	—	—	—	1 以下	HB
実施例 6	50	○	○	1 以下	5H
比較例 3	—	—	—	1 以下	HB
実施例 7	50	○	○	1 以下	3H

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートの ^1H -NMR スペクトルである。

【図 2】 実施例 2 の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリアリレーターの ^1H -NMR スペクトルである。

【図 3】 実施例 3 の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリエチレンテレフタレーターの ^1H -NMR スペクトルである。

【図 4】 原料に使用したポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチックス社製のユーピロン H4000）の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 5】 原料に使用したポリアリレート（ユニチカ社製のポリアリレート U100）の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 6】 実施例 1 の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリカーボネートの FT-IR スペクトルである。

【図 7】 実施例 2 の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリアリレーターの FT-IR スペクトルである。



【図 8】 実施例 3 の主鎖に反応性ケイ素含有基がグラフトしたポリエチレンテレフタレート の FT-IR スペクトルである。

【図 9】 原料に使用したポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチックス社製のユーピロン H4000）の FT-IR スペクトルである。

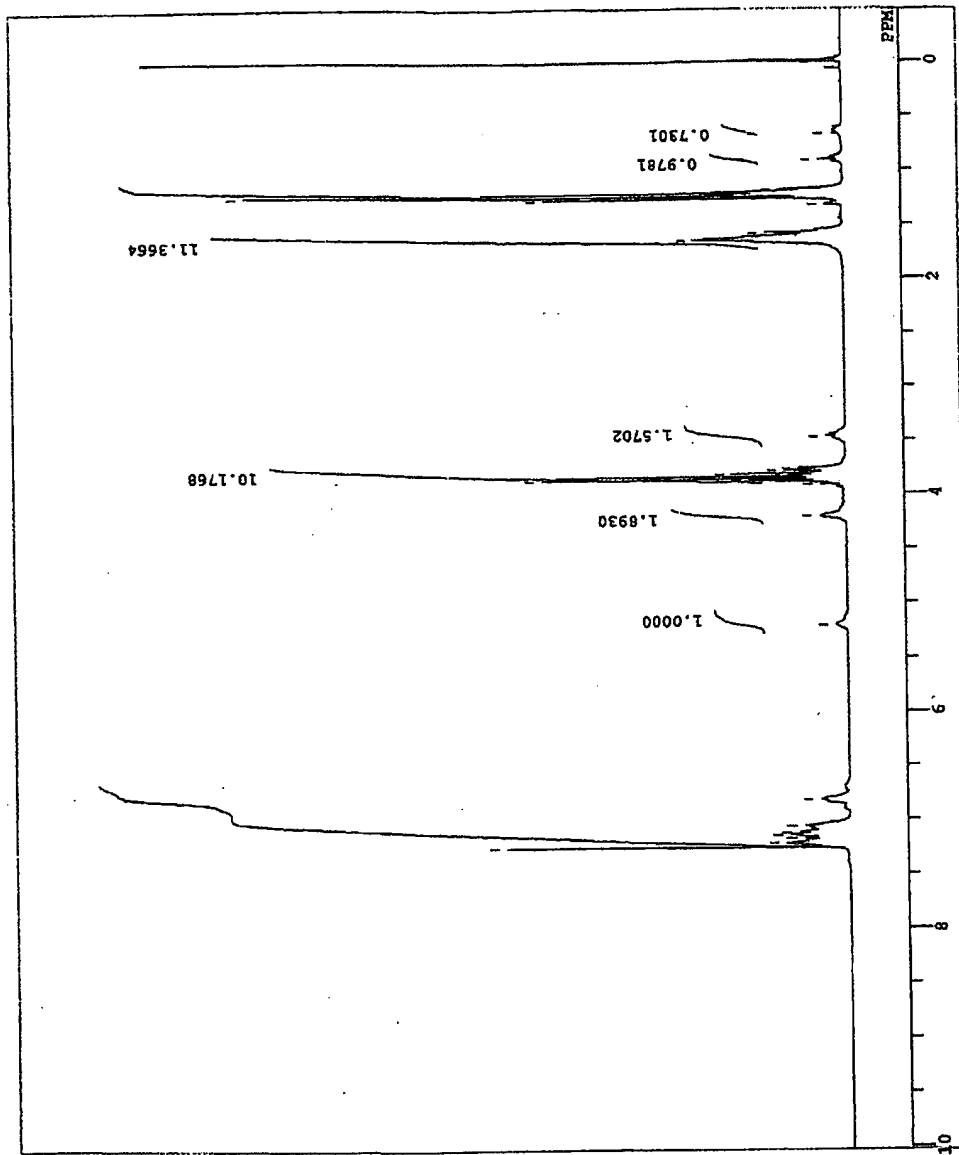
【図 10】 原料に使用したポリアリレート（ユニチカ社製のポリアリレート U100）の FT-IR スペクトルである。

【図 11】 原料に使用したポリエチレンテレフタレート（アルドリッチ社製）の IR スペクトルである。



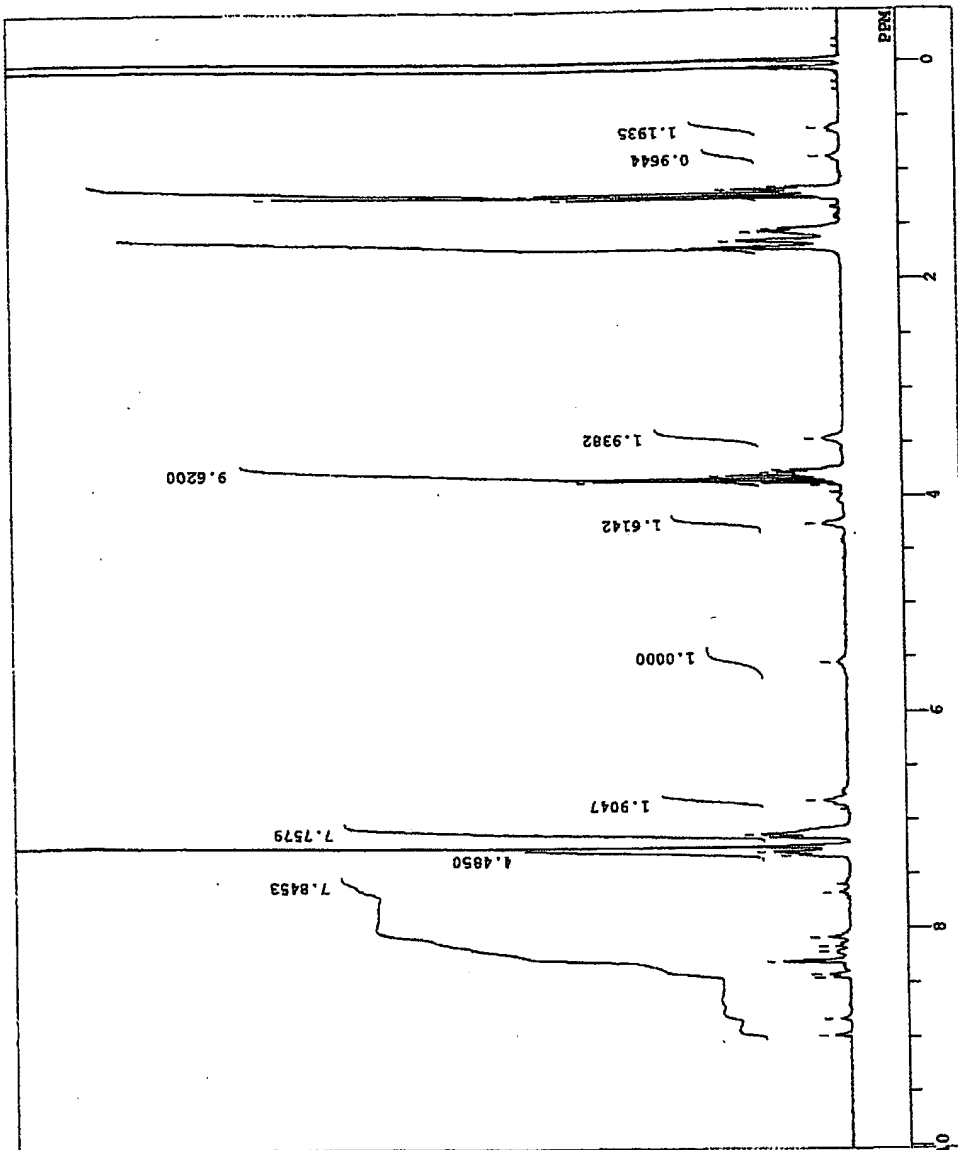
【書類名】 図面

【図1】

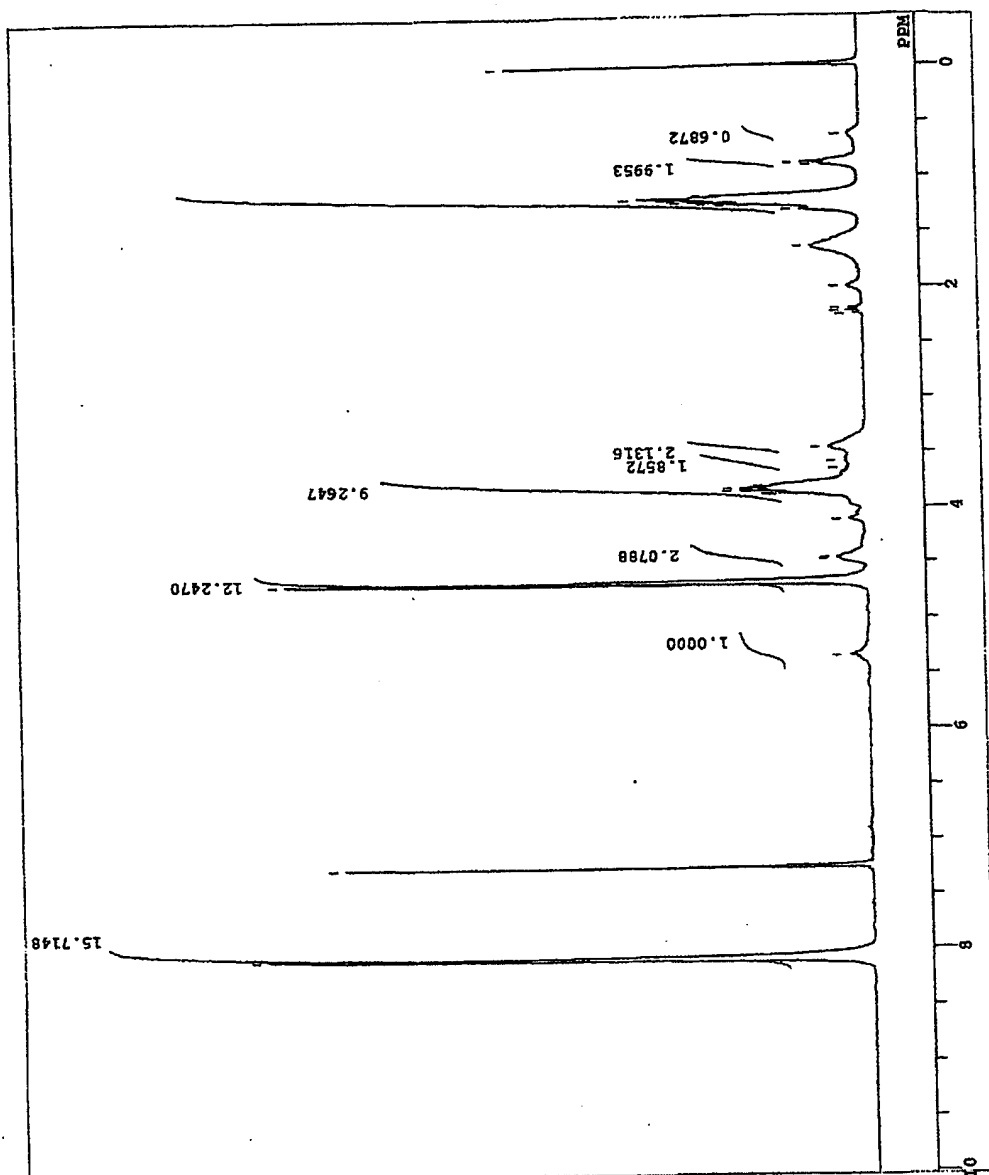




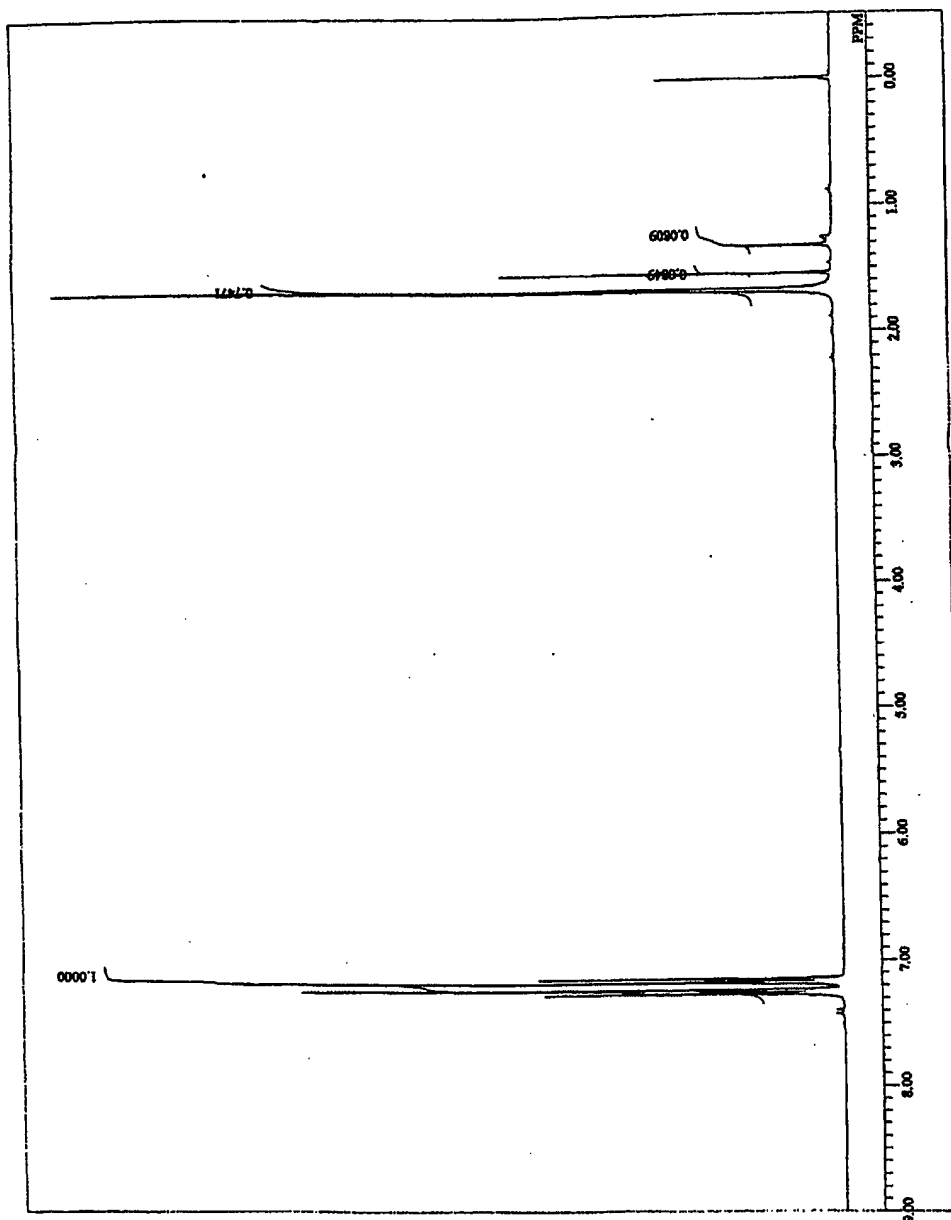
【図2】



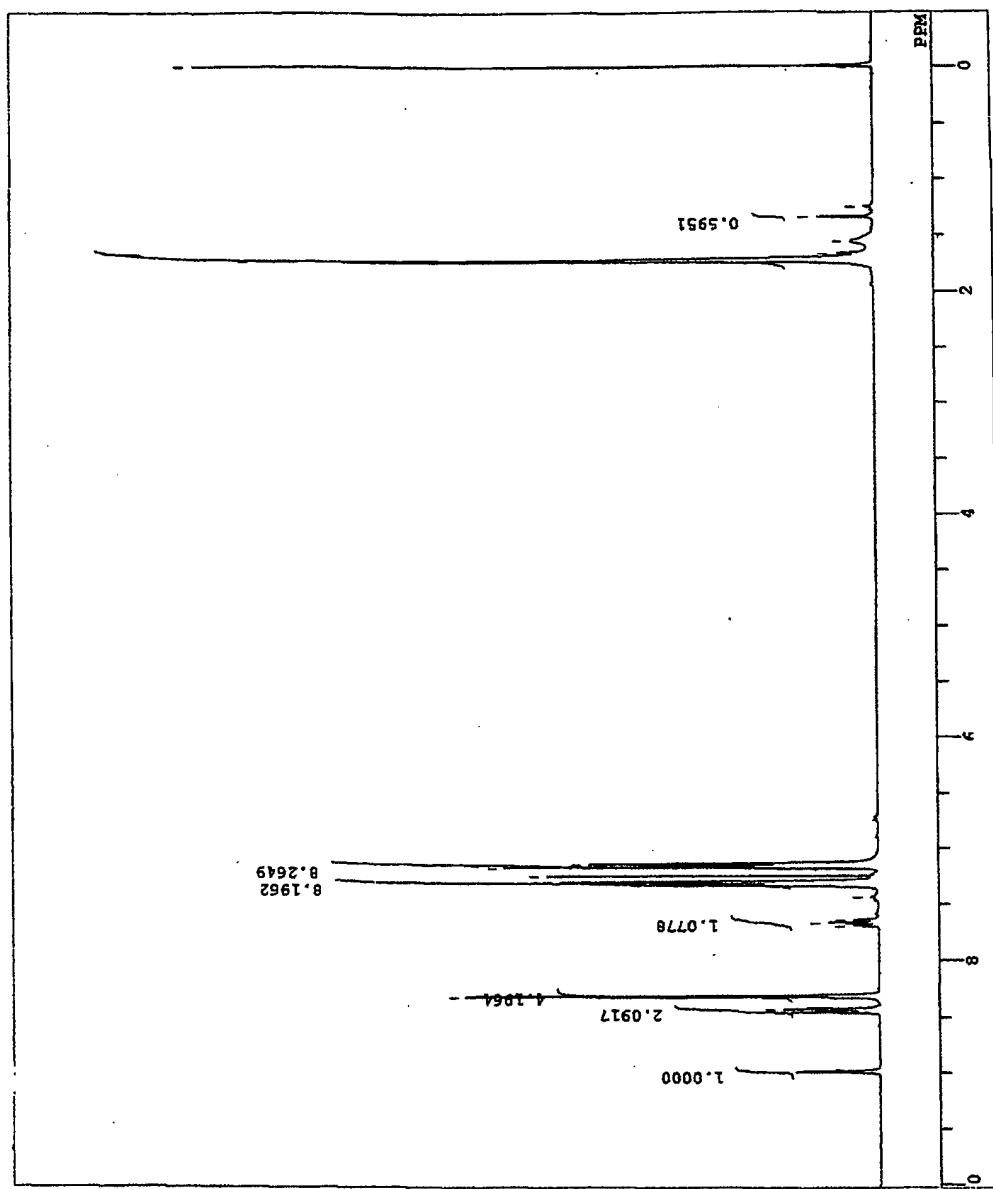
【図3】



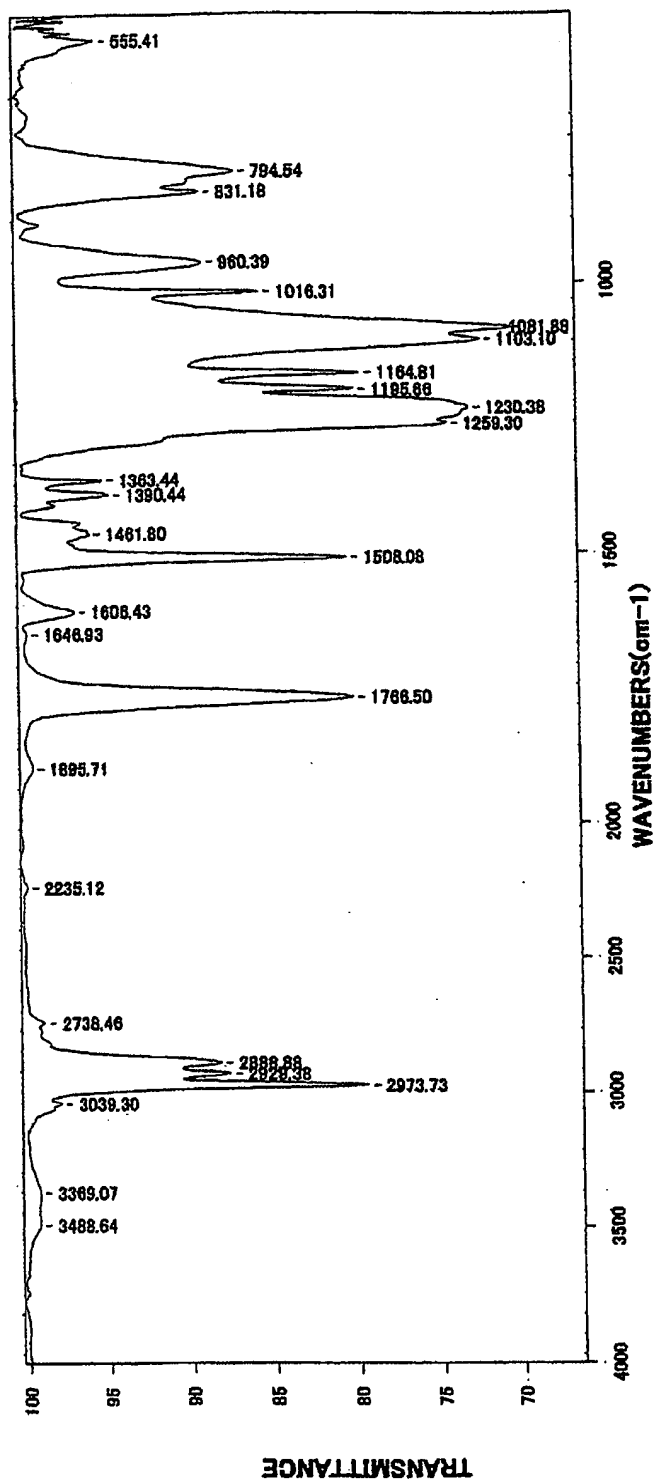
【図 4】



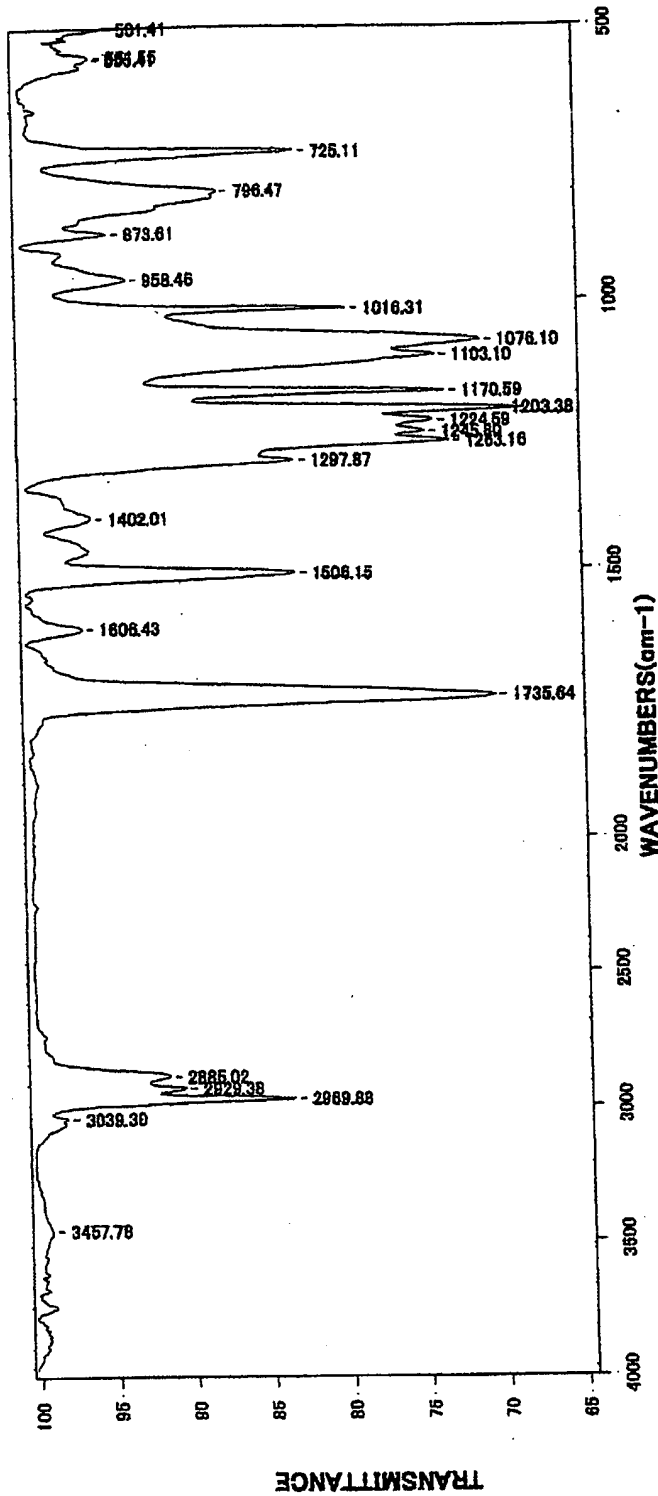
【図 5】



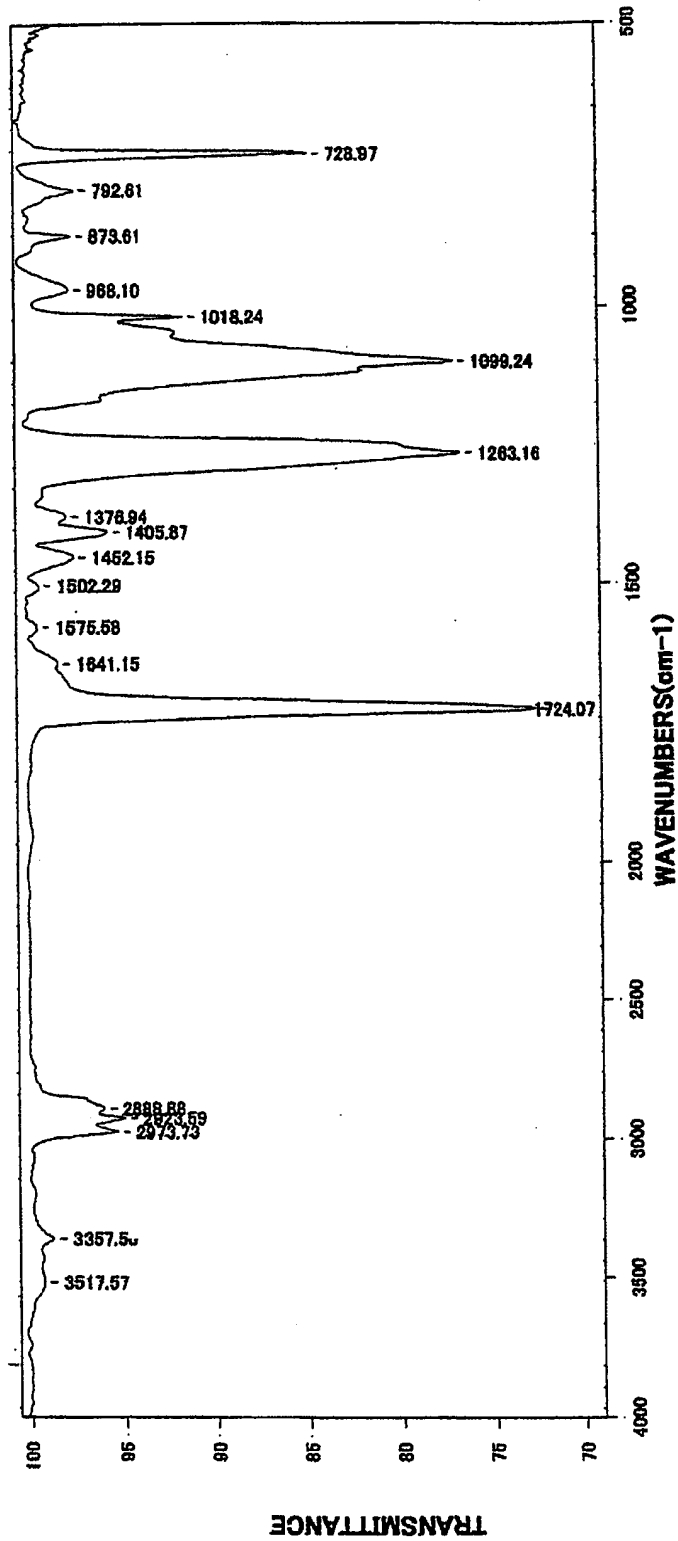
【図 6】



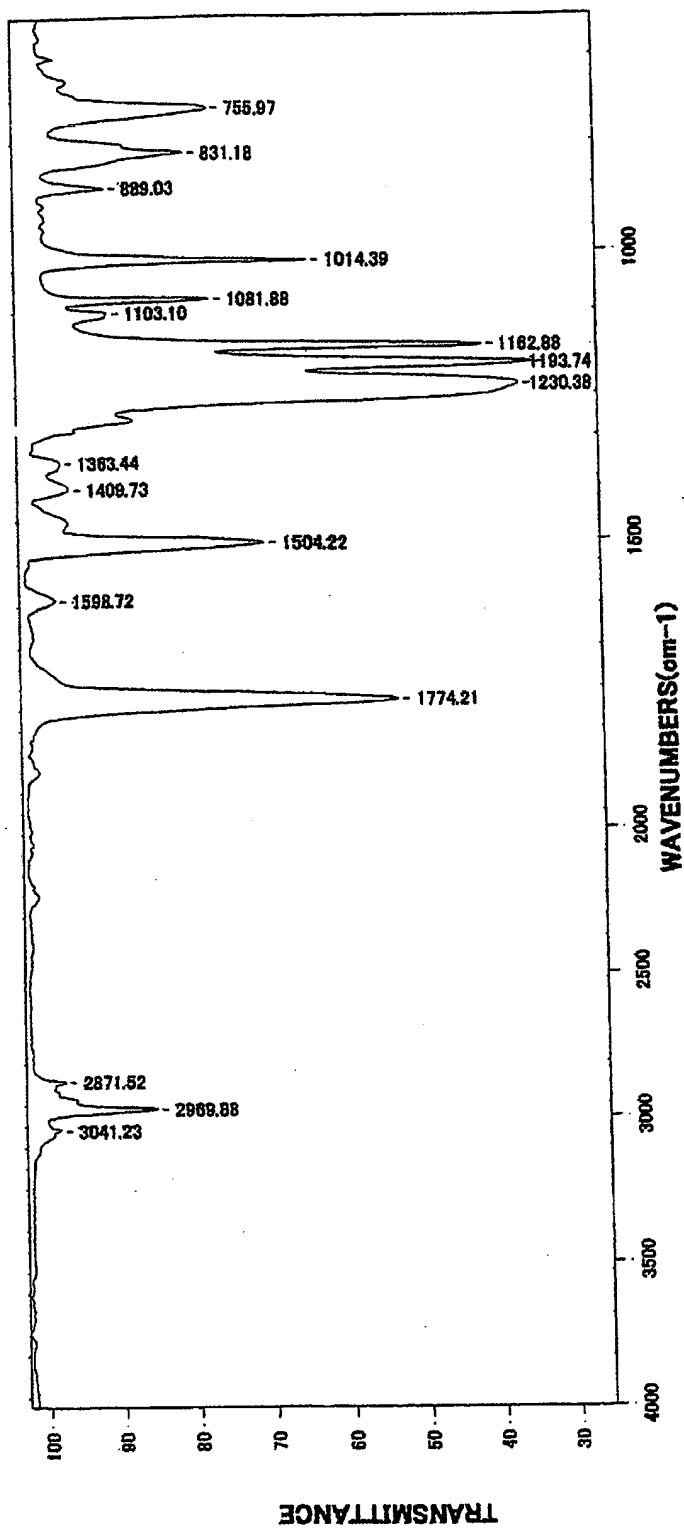
【図 7】



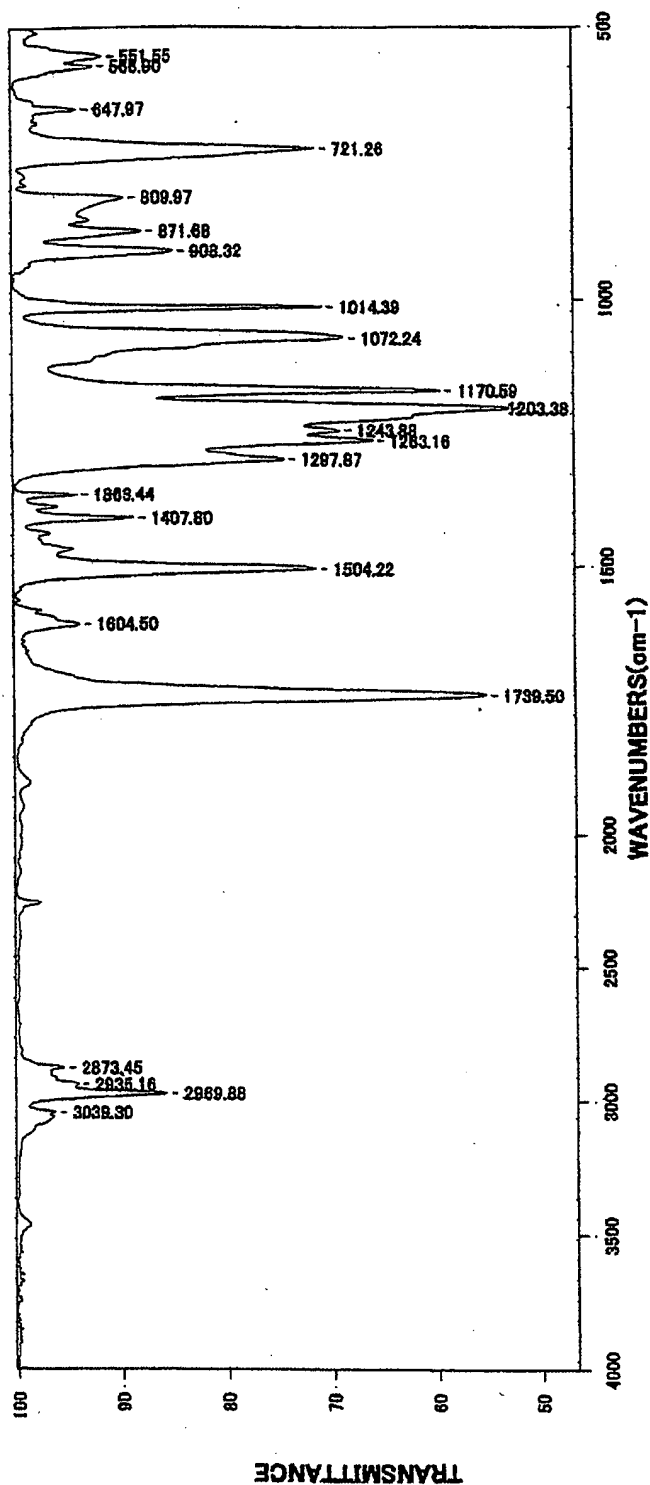
【図 8】



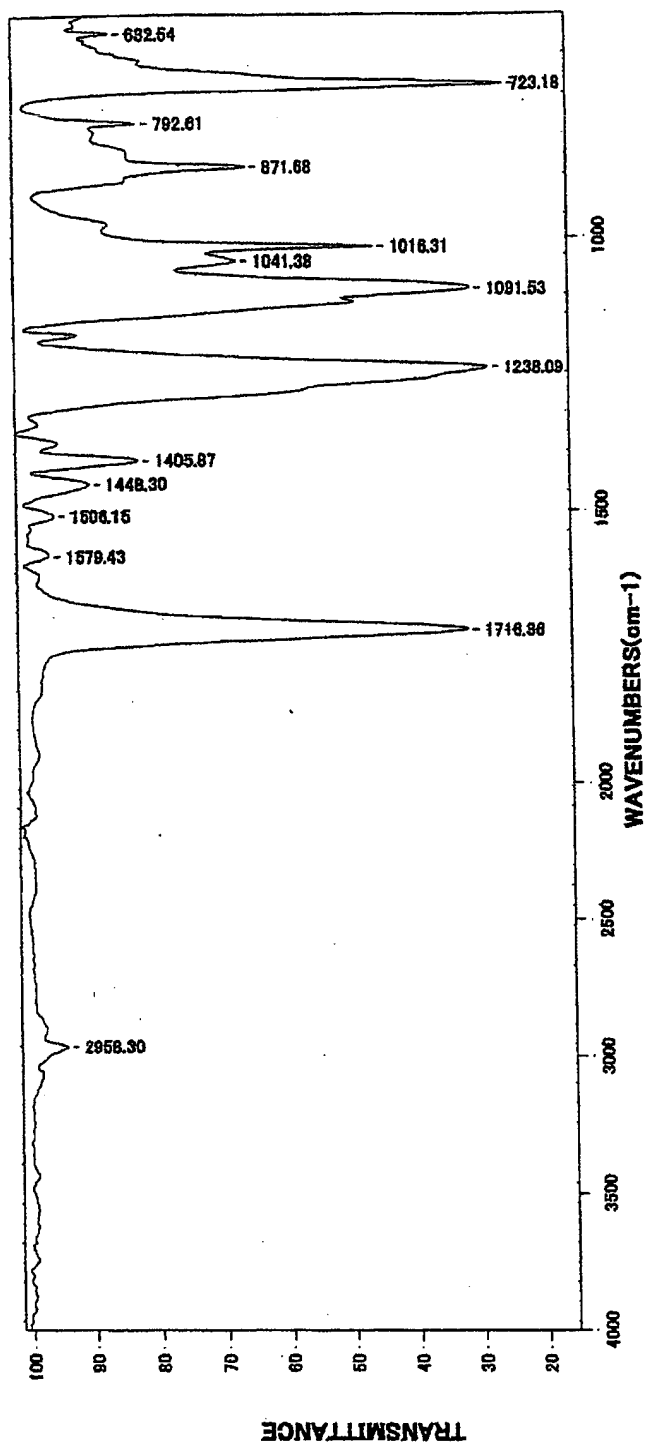
【図9】



【図 10】



【図 11】



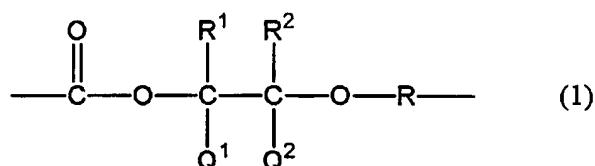
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1分子当りに多数の反応性ケイ素含有基を有するために、無機成分と強固に結合した有機・無機ハイブリッド高分子材料を調製できる、反応性ケイ素含有基を有するポリカーボネート又はポリエステルを提供すること。

【解決手段】 主鎖中に、式

【化1】



【式中、Q¹及びQ²のいずれか一方は反応性ケイ素含有基を有する側基であり、それらの他方及びR¹、R²は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは置換基及び／又は置換原子を有してもよいアルキル基、アリール基、アロイル基又はアラルキル基であり、Q¹及びQ²は互いに連結して環構造を成していてもよく、R¹及びR²は互いに連結して環構造を成していてもよく、Rはアルキレン基、アリーレン基又はそれらを組み合わせた2価の基である。】

で示される部分を有するポリカーボネート又はポリエステル。

【選択図】 なし



特願 2003-178328

出願人履歴情報

識別番号

[000103895]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

氏 名

オリエント化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.